

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-247655

(43)Date of publication of application : 14.10.1988

(51)Int.Cl. G01N 31/00  
G01N 21/27  
G01N 21/77

(21)Application number : 62-079757

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 02.04.1987

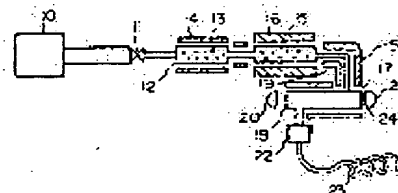
(72)Inventor : YAMAZAKI ICHIRO

## (54) FLUORINE DETECTOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the accuracy of measurement by converting fluorine having a low absorptivity to iodine having a high absorptivity and measuring the absorptivity.

CONSTITUTION: The gaseous fluorine of an excimer laser device 10 is introduced through a valve 11 into a 1st reaction column 13 in which potassium chloride is packed. The fluorine is converted to hydrochloric acid in said column and the hydrochloric acid is introduced into the 2nd reaction column 15. The chlorine introduced into the column 15 forms the iodine by reacting with the potassium iodide. The quantity of the fluorine is proportional to the quantity of the fluorine; in addition, the molar absorbancy index of the fluorine is large and is most suitable to the measurement of the absorptivity and, therefore, the fluorine is measured with high accuracy by measuring the concn. of the gaseous iodine converted by a converter 12 in a deciding part 17.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-247655

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)10月14日

G 01 N 31/00  
21/27  
21/77

Q-8506-2G  
Z-7458-2G  
A-8305-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 フッ素検知装置

⑭ 特 願 昭62-79757

⑮ 出 願 昭62(1987)4月2日

⑯ 発 明 者 山 崎 一 郎 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
伊丹製作所内

⑰ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑱ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外3名

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

フッ素検知装置

##### 2. 特許請求の範囲

(1) フッ素をヨウ素ガスに変換する変換装置と、この変換装置によつて変換されたヨウ素ガスを光学的に測定することによりフッ素を測定する測定部とを備えたフッ素検知装置。

(2) 変換装置は、試料を通流する第1の反応カラムとこの第1の反応カラムに接続された第2の反応カラムにより構成され、前記第1の反応カラムには  $M_1Cl$  が充填され、第2の反応カラムには  $M_2I$  が充填されてなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のフッ素検知装置。

(ここで  $M_1, M_2$  はそれぞれ Na, K, Li 及び Rb からなる群より選ばれた少なくとも一つの元素である。)

(3) 変換装置は試料を通流すると共に  $M_3X$  を収容したカラムにより構成されたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のフッ素検知装置。(こ

こで  $M_3$  は Na, K, Li 及び Rb からなる群より選ばれた少なくとも一つの元素であり、X は I または Br である。)

(4) 測定部は、ヨウ素ガスに可視光線を照射する発光ダイオードと、上記ヨウ素ガスを透過した上記発光ダイオードの光を受けるフォトダイオードを備えてなることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項の何れかに記載のフッ素検知装置。

##### 3. 発明の詳細な説明

###### 〔産業上の利用分野〕

この発明は、例えばフッ素ガスを用いるエキシマレーザのフッ素ガス濃度測定などに好適に用いることのできるフッ素検知装置に関するものである。

###### 〔従来技術〕

第3図は例えば昭和60年レーザ学会学術講演会第5回年次大会29a I 7 に示された従来エキシマレーザ用フッ素検知装置を示す構成図であり、図において(51)はフッ素ガスシリンダ、(52)

特開昭63-247655(2)

はシリンダ(51)内のガスの圧力を計る圧力センサ、(53a),(53b),(53c)……(53f)はバルブ、(54)はバルブ(53a)と(53b)で区切られた計量管、(55)はディテクターセル、(56)はフォトダイオード、(57)は真空計、(58)はシランガス充填容器、(59)は真空ポンプ、(60)はフォトダイオード(56)の信号を増幅する増幅器、(61)はアナログ信号をデジタル信号に変換するA/Dコンバータ、(62)は各バルブ(53a)～(53f)の制御を圧力センサ(52)、フォトダイオード(56)、真空計(57)など各検出器の信号を処理しフッ素濃度を計算するコンピュータ、(63)はコンピュータ(62)とバルブ(53a)～(53e)との信号を制御するインターフェース装置である。

次に動作について説明する。コンピュータ(62)によつてインターフェース(63)よりバルブ(53a),(53b),(53c),(53d)が開けられ、真空ポンプ(59)によつて系内のガスが排気された後全てのバルブが閉じられる。バルブ(53f)が開けられフッ素ガスシリンダ(51)へガスがサンプリングされた後、

る。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来のフッ素検知装置は以上のように構成されているので、自然性のシランガスを必要として安全上の問題があり、また、短時間しか発光しない現象を計測しなければならずまた、複雑なバルブ制御が必要で、測定装置が高価であるなどの問題があった。また連続測定ができないなどの問題もあった。

この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、連続的に濃度が測定できるとともに、フッ素濃度を精度よく安価に測定できるフッ素検知装置を得ることを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明に係るフッ素検知装置は、フッ素をヨウ素ガスに変換する変換装置と、ヨウ素ガスを光学的に測定することによりフッ素を測定する測定部を備えたものである。

〔作用〕

この発明におけるフッ素検知装置は、フッ素を

バルブ(53f)が閉じられる。バルブ(53a)が開けられ、計量管(54)へガスが導入された後バルブ(53a)は閉じられる。この時のガス圧が圧力センサ(52)によつて計られ、A/Dコンバータ(61)を介しコンピュータ(62)に送られ処理される。

バルブ(53d),(53c)が開けられ、一定のシランガスがシランガス充填容器(58)からディテクターセル(55)へ注入された後、バルブ(53d)が閉じられる。注入量は真空計(57)で測定され、A/Dコンバータ(61)を經由しコンピュータ(62)に送られる。バルブ(53c)も閉じられる。

次に、計量管(54)にサンプリングされたガスは、バルブ(53d)が開けられるとパルス的にディテクターセル(55)に噴入し、先に注入されていたシランガスと反応し発光する。フォトダイオード(56)によつて発光強度が検知され、その信号は増幅器(60)、A/Dコンバータ(61)を經由しコンピュータ(62)に送られる。あらかじめ求めたフッ素量と発光強度の関係からコンピュータ(62)の処理によつてフッ素ガス濃度が計算され

ヨウ素ガスに変換することによりフッ素ガスよりも光吸収係数が大きく、可視光に最大吸収係数をもつヨウ素ガスの特性を用いてフッ素の測定が行なわれる。

〔実施例〕

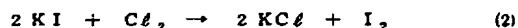
以下この発明の一実施例を図について説明する。第1図において、(10)はフッ素系エキシマレーザ装置、(11)はバルブである。(12)はレーザ装置(10)からバルブ(11)を経て導入される試料中のフッ素成分をヨウ素ガスに変換する変換装置であり、60～80メツシユのKCl粒子を充填した第1の反応カラム(13)と、この第1の反応カラム(13)を加熱する150℃に制御された加熱装置(14)、60～80メツシユのKI粒子を充填した第2の反応カラム(15)、及びこのカラム(15)を加熱するための200℃に制御された加熱装置(16)によつて構成されている。(17)は変換装置(12)により変換されたヨウ素ガスの濃度を測定する測定部であり、ガスセル(18)と、200℃に制御されたガスセル(18)の加熱装置

(19)、ガスセル(18)の一端部から中心波長、555nmの可視光を照射するLED光源(20)、このLED光源(20)の光をガスセル(18)の他端部で受光するフォトダイオード検出器(21)、冷却器(22)、圧力平衡用細管(23)及び光学フィルター(24)によつて構成されている。

次に上記のように構成されたこの発明の一実施例の動作について説明する。エキシマレーザ装置(10)のフッ素ガス(図示せず)は、バルブ(11)を経由して塩化カリウム(KCl)を充填した第1の反応カラム(13)に入り、(1)式によつてフッ素が塩素に変換され第2の反応カラム(15)に入る。

$$2\text{KCl} + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{KF} + \text{Cl}_2 \quad (1)$$

第2の反応カラム(15)に入つた塩素は(2)式によつてヨウ化カリウム(KI)と反応してヨウ素(I<sub>2</sub>)を生成する。



(1)式と(2)式から



となり、I<sub>2</sub>の量はF<sub>2</sub>に比例することがわかる。

測定に適し、かつ、吸収極大波長が520nmとなつて可視光であり容易に光源が入手できる。また、レーザ中に含まれるCF<sub>4</sub>は520nmには吸収がなく、また、HFは変換装置(12)を通る間にHIになるがHIのλ<sub>max</sub>は215nmでかつlog<sub>10</sub>ε=2.24と小さいことから測定上は無視し得る。

またフィルター(28)によつて不用な光が受光素子としてのフォトダイオード(21)に入らないようにしてN/S比を向上させることができる。

上記実施例では変換装置(12)を2つの反応カラム(13),(15)を用いて構成したが、必ずしもこれに限定されず、例えば一つのカラムにすることもできる。この場合、一つのカラムにKClとKI粒子を収容することは勿論である。また、KClに代えてNaCl, LiCl, RbClを用いても同様の効果がある。さらにKIに代えて、NaI, LiI, RbIを用いてもよい。これらは任意の一つ以上を選択して用いることができる。カラムの温度は充填する材料等によつて適宜変更することは好ましいことである。

化学便覧改訂第3版基礎編(日本化学会編、丸善(株))II-593~II-598によれば無機物質の近赤外・可視・紫外吸収スペクトルと無機物質の融点と沸点(I-22~I-29ページ)は表1のようになっている。

表 1

化合物	λ <sub>max</sub>	log <sub>10</sub> ε	融点℃	沸点℃
HI	215	2.24		
HF	161	0.7		
HCl	154	2.95		
HBr	179	2.72		
F <sub>2</sub>	285	0.78	-220	-188
Cl <sub>2</sub>	330	1.81	-101	-34
Br <sub>2</sub>	415	2.24	-7.2	59
I <sub>2</sub>	520	2.92	113	184

λ<sub>max</sub> : 吸収極大波長(nm)

ε : モル吸光係数(mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>)

表より、I<sub>2</sub>のモル吸光係数が大きく、最も吸光度

なお上記実施例では、光源(20)にLEDを用いたものを示したが必ずしもこれに限定されず、例えば冷陰極カラーライトなどを用いてもよい。また上記実施例では受光器にフォトダイオード(21)を用いたものを示したが、例えば光電管や光電子増倍管などを用いてもよい。

さらにまた、上記実施例ではエキシマレーザ装置のフッ素濃度を測定する場合について説明したが、本発明は特にこれに限らず用いることができるものである。

#### 〔発明の効果〕

以上のように、この発明によれば、吸光度の低いフッ素を吸光度の高いヨウ素に変換して吸光度を測定するように構成したので、装置が安価になり、また精度の高いものが得られる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例によるフッ素検知装置を示す構成図、第2図は従来装置を示す構成図である。

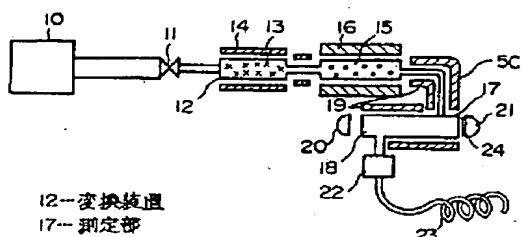
(12)は変換装置、(17)は測定部である。

特開昭63-247655 (4)

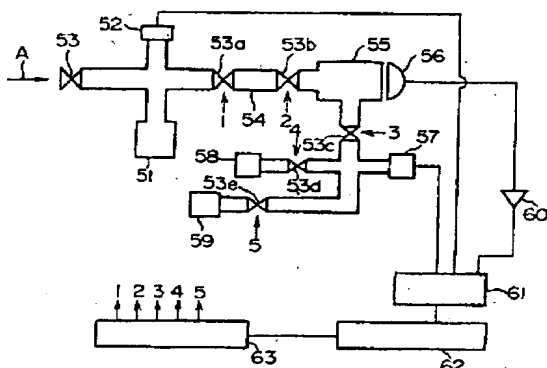
手続補正書

昭和62年 8月27日

第1図



第2図



特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第 79757 号

2. 発明の名称

フッ素検知装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
名 称 (601)三菱電機株式会社  
代表者 志 岐 守 哉

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目4番1号  
丸の内ビルディング4階  
電 話 (216) 5 8 1 1 (代表)  
氏 名 (5787)弁理士 曾 我 道 照

5. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

方式  
審査

並  
本

6. 補正の内容

(1) 明細書をつぎのとおり訂正する。

ページ	行	訂 正 前	訂 正 後
5	4	自然性	自燃性